

## Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

## Notes:

- Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
- Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 13:26:28 JST 12/16/2007

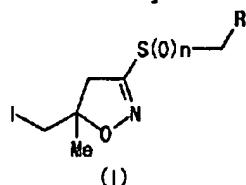
Dictionary: Last updated 12/14/2007 / Priority: 1. Chemistry / 2. Natural sciences / 3. Technical term

## FULL CONTENTS

## Claim(s)]

Claim 1] Following general formula (I)

Formula 1]



Machine  
Translation  
of JP09-328483A

R among [type A pyridyl machine, a furil machine, a thienyl group, an iso oxazolyl machine, a thiazolyl machine, a thiadiazolyl machine, a benzothiazolyl machine, or a benzofuril machine (the pyridyl machine concerned --) a furil machine, a thienyl group, an iso oxazolyl machine, a thiazolyl machine, a thiadiazolyl machine, a benzothiazolyl machine, and a benzofuril machine are replaced by 1 [ same or different ] or two same or different substituents which are chosen from the following substituent group a -- \*\*\*\* -- it is shown and n shows 0, 1, or 2.

(a) Substituent group) The compound expressed with halogen atom, low-grade alkyl-group, and lower alkoxy group].

Claim 2] The compound according to claim 1 whose n is 2.

Claim 3] The compound according to claim 1 or 2 whose substituent groups a are a chlorine atom, a methyl group, and a methoxy group.

Claim 4] The compound according to claim 1 to 3 whose R is a furil machine, a thienyl group, or an iso oxazolyl machine.

## Detailed Description of the Invention]

0001]

Field of the Invention] This invention relates to the new iso oxazoline derivative which has the outstanding weeding-out activity.

0002]

Description of the Prior Art] The compound which has the 2-iso oxazoline frame which has weeding-out activity is indicated to EP334120A1 and EP514987A1 until now.

0003] However, a compound given in EP334120A1 is a compound whose substituents of the 3rd place of a 2-iso oxazoline ring are alkyl, cycloalkyl, a displacement phenyl, 5 members, and 6 member heterocycle. Its structure completely differs from the application-concerned compound whose substituents of the 3rd place of a 2-iso oxazoline ring are sulfide, sulfoxide, and sulfone. Moreover, the substituent of the 3rd place of a 2-iso oxazoline ring is only the compound which is a displacement phenyl group, and a compound given in EP514987A1 completely differs in structure from an application-concerned compound too.

0004] Furthermore, although the compound which has a 2-iso oxazoline ring is indicated to JP,H5-105672,A, the substituent of the 5th place of an iso oxazoline ring is the compound which is a cyano group, and all of these compounds completely differ on this point application-concerned compound and structure. Furthermore, on the JP,H5-105672,A concerned, weeding-out activity is not indicated at all.

0005]

Problem(s) to be Solved by the Invention] The known compound found out having the weeding-out activity which differed in structure and which was excellent in the new 2-iso oxazoline derivative, and this invention person etc. completed this invention, as a result of continuing for years and inquiring wholeheartedly about synthesis and bioactive of the derivative which has a 2-iso oxazoline ring.

0006]

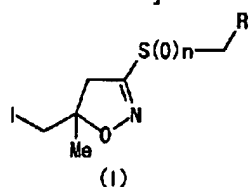
Elements of the Invention]

0007]

Means for Solving the Problem] This invention is a following general formula (I).

0008]

Formula 2]



0009] R among [type A pyridyl machine, a furil machine, a thienyl group, an iso oxazolyl machine, a thiazolyl machine, a thiadiazolyl machine, a benzothiazolyl machine, or a benzofuril machine (the pyridyl machine concerned --) a furil machine, a thienyl group, an iso oxazolyl machine, a thiazolyl machine, a thiadiazolyl machine, a benzothiazolyl machine, and a benzofuril machine are replaced by 1 [ same or different ] or two same or different substituents which are chosen from the following substituent group a -- \*\*\*\* -- it is shown and n shows 0, 1, or 2.

0010] ((a) Substituent group) It is the compound expressed with halogen atom, low-grade alkyl-group, and lower alkoxy group].

0011] In an application concerned, "halogen atoms" is a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atom. In the substituent group a, it is a fluorine atom and a chlorine atom suitably, and is a chlorine atom still more suitably.

0012] In an application concerned, with a "low-grade alkyl group", for example Methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, s-butyl, t-butyl, n-pentyl, isopentyl, 2-methylbutyl, neopentyl one, 1-ethyl propyl, N-hexyl, 4-methyl pentyl, 3-methyl pentyl, 2-methyl pentyl, They are the normal chain of 1 to 6 carbon numbers like 1-methyl pentyl, 3, and 3-dimethyl butyl, 2, and 2-dimethyl butyl, 1, and 1-dimethyl butyl, 1, 2-dimethyl butyl, 1, 3-dimethyl butyl, 2, 3-dimethyl butyl, and 2-ethyl butyl, or a branching chain alkyl group. In the substituent group a, it is the normal chain of 1 to 3 carbon numbers, or a branching chain alkyl group suitably, and is a methyl group still more suitably.

0013] In an application concerned, with a "lower alkoxy group", for example Methoxy and ethoxy \*\* n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, iso butoxy, s-butoxy, t-butoxy, n-pentyloxy, isopentyloxy, 2-methyl butoxy, neopentyl oxy-\*\*1-ethyl propoxy, n-hexyloxy, 4-methyl pentyloxy, 3-methyl pentyloxy, 2-methyl pentyloxy, 1-methyl pentyloxy, 3, and 3-dimethyl butoxy, 2, and 2-dimethyl butoxy, They are the normal chain of 1 to 6 carbon numbers like 1 and 1-dimethyl butoxy, 1, 2-dimethyl butoxy, 1, 3-dimethyl butoxy, 2, - dimethyl butoxy, and 2-ethyl butoxy, or a branching chain alkoxy group. In the substituent group a, it is the normal chain of 1 to 3 carbon numbers, or a branching chain alkoxy group, and is a methoxy group most suitably.

0014] The compound (I) of this invention has an asymmetric carbon atom. In the invention in this application, the mixture in each optically active substance itself and those arbitrary rates is also included.

0015] The compound (I) of this invention can be made into a salt, and those salts are also included by this invention.

0016] [ use / it / as agricultural chemicals ] as such a salt Or if it can be used as an intermediate of medicine and agricultural chemicals, there will be no limitation in particular, but suitably Sodium salt, an alkali metal salt like potassium salt; Calcium salt, Metal salt, such as alkaline earth metal salt like magnesium salt; Guanidine salt, A triethylamine salt, an organic base salt like a dicyclohexylamine salt; A hydrofluoric acid salt, A hydrochloride, hydrobromate, a halide acid salt like a hydroiodic acid salt; Nitrate, A perchlorate, sulfate, an inorganic acid salt like phosphate; Methanesulfon acid chloride, Trifluoro methanesulfon acid chloride, low-grade alkane sulfonate like an ethane-sulfonic-acid salt; A benzenesulfonic acid salt, Aryl sulfonate like a p-toluenesulfonic acid salt; amino acid salt like organic acid salt; and glutamate like fumarate, succinate, citrate, aspartate, an oxalate, and maleate, and an aspartic acid salt can be mentioned.

0017] The hydrate of this invention compound is also included by the invention in this application.

0018] In a general formula (I), suitably, R is a furil machine, a thienyl group, an iso oxazolyl machine, a thiazolyl machine, a thiadiazolyl machine, a benzothiazolyl machine, or a benzofuril machine, and is a furil machine, a thienyl group, or an iso oxazolyl machine still more suitably.

0019] In R, a pyridyl machine is 2-pyridyl machine or 3-pyridyl machine suitably.

0020] In R, a furil machine is 2-furil machine suitably.

0021] In R, a thienyl group is a 2-thienyl group suitably.

0022] In R, an iso oxazolyl machine is a 4-iso oxazolyl machine suitably.

0023] In R, a thiazolyl machine is 5-thiazolyl machine suitably.

0024] In R, a benzothiazolyl machine is 2-benzothiazolyl machine suitably.

0025] In R, a benzofuril machine is a 2-benzofuril machine suitably.

0026] In a general formula (I), n is 2 suitably.

0027] The substituent groups a are a chlorine atom, a methyl group, and a methoxy group suitably.

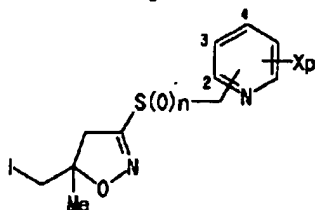
0028] Although the representation compound of this invention is illustrated to the following tables 1-9, this invention is not limited to these compounds.

0029] Me shows a methyl group among front, Xp shows the substituent on R, and a number shows the displacement position on R.

0030] In addition, what that it is in the column of Xp with "-" did not replace is shown among Table 1-9.

0031]

Formula 3]



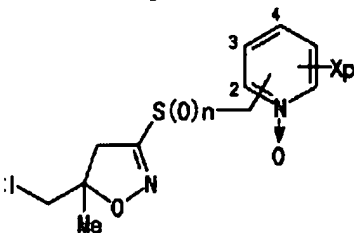
0032]

Table 1]

----- Compound number The displacement position Xpn of R ----- 1.12-

) 1.22-2 1.33-0 1.43-2 1.54- 0 1.6 4 - 2 ----- [0033]

Formula 4]



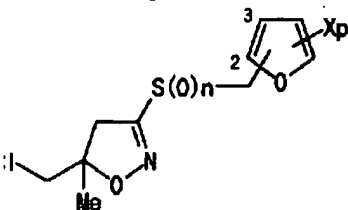
0034]

Table 2]

----- Compound number The displacement position Xpn of R ----- 2.12-

) 2.23- 2 2.3 4 - 2 ----- [0035]

Formula 5]



0036]

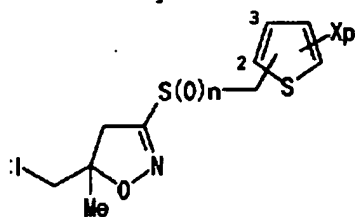
Table 3]

----- Compound number The displacement position Xpn of R ----- 3.12-

) 3.223-Me0 3.324-Me0 3.425-Me0 3.523-OMe0 3.6 2 4-OMe 0 3.7 2 5-OMe 0 3.82-2 3.923-Me2 3.1024-Me2 3.1125-Me2 3.1223-OMe2 3.1324-OMe2 3.1425-OMe 2 3.15 3 - 0 3.16 3 2-Me0 3.1734-Me0 3.1835-Me0 3.1932-OMe0 3.2034-OMe0 3.2135-OMe0 3.223-2 3.233 2-Me 2 3.24 3 4-Me 2 3.25 35-Me2 3.2632-

OMe2 3.2734-OMe 2 3.28 3 5-OMe 2 ----- [0037]

Formula 6]



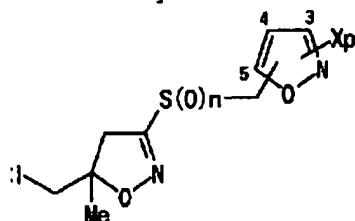
0038]

Table 4]

----- Compound number The displacement position Xpn of R ----- 4.12-

) 4.223-Me0 4.324-Me0 4.425-Me0 4.523-OMe0 4.6 2 4-OMe 0 4.7 2 5-OMe 0 4.82-2 4.923-Me2 4.1024-Me2 4.1125-Me2 4.1223-OMe2 4.1324-OMe2 4.1425-OMe 2 4.15 3 - 0 4.16 3 2-Me0 4.1734-Me0 4.1835-Me0 4.1932-OMe0 4.2034-OMe0 4.2135-OMe0 4.223-2 4.233 2-Me 2 4.24 3 4-Me 2 4.25 35-Me2 4.2632-OMe2 4.2734-OMe 2 4.28 3 5-OMe 2 ----- [0039]

Formula 7]



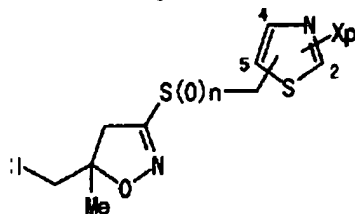
0040]

Table 5]

----- Compound number The displacement position Xpn of R ----- 5.13-

) 5.234-Me0 5.335-Me0 5.434-OMe0 5.53 5-OMe0 5.6 3 4-Cl 0 5.7 3 5-Cl 0 5.8 3-2 5.934-Me2 5.1035-Me2 5.1134-OMe2 5.1235-OMe2 5.1334-Cl2 5.1435-Cl2 5.15 4 - 0 5.16 4 3-Me 0 5.1745-Me0 5.1843 and 5-Me20 5.1943-OMe0 5.2045-OMe0 5.2143-Me, 5-OMe0 5.2243-OMe, and 5-Me0 5.2343-Cl 0 5.24 4 5-Cl 0 5.25 4 3 5-Cl20 5.264-2 5.2743-Me2 5.2845-Me2 5.2943, 5-Me22 5.3043-OMe2 5.3145-OMe2 5.324 3-Me,5-OMe 2 5.33 4 3-OMe,5-Me 2 5.34 43-Cl2 5.3545-Cl2 5.3643, 5-Cl22 5.375-0 5.3853-Me0 5.3954-Me0 5.4053-OMe0 5.41 5 4-OMe 0 5.42 5 3-Cl 0 5.4354-Cl0 5.445-2 5.4553-Me2 5.4654-Me2 5.4753-OMe2 5.4854-OMe" Fear 5.4953-Cl 2 5.50 5 4-Cl 2 ----- [0041]

Formula 8]



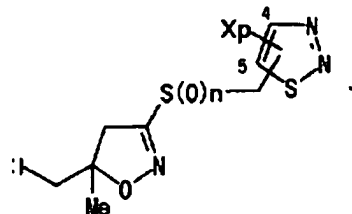
0042]

Table 6]

----- Compound number The displacement position Xpn of R ----- 6.12-

6.224-Me0 6.325-Me0 6.424, 5-Me20 6.524-OMe0 6.6 2 5-OMe 0 6.7 2 - 2 6.824-Me2 6.925-Me2 6.1024, 5-Me22 6.1124-OMe2 6.1225-OMe2 6.134-0 6.1442-Me 0 6.15 4 5-Me 0 6.16 4 2, 5-Me20 6.1742-OMe0 6.1845-OMe0 6.194-2 6.2042-Me2 6.2145-Me2 6.2242, 5-Me22 6.234 2-OMe 2 6.24 4 5-OMe 2 6.25 5-0 6.2652-Me0 6.2754-Me0 6.2852, 4-Me2 0 6.2952-OMe0 6.3054-OMe0 6.315-2 6.32 5 2-Me 2 6.33 5 4-Me 2 6.34 52 and 4-Me22 6.3552-OMe 2 6.36 5 4-OMe 2 ----- [0043]

Formula 9]

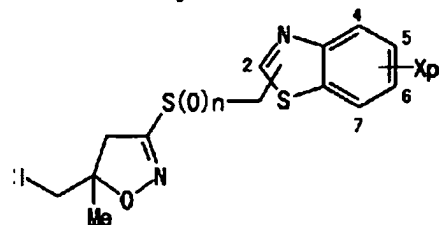


0044]

Table 7]

----- Compound number The displacement position Xn of R ----- 7.14-0 7.245-Me0 7.345-OMe0 7.445-Cl0 7.54-2 7.6 4 5-Me 2 7.7 4 5-OMe 2 7.845-Cl2 7.95-0 7.1054-Me0 7.1154-OMe0 7.1254-Cl0 7.135-2 7.1454-Me 2 7.15 5 4-OMe 2 7.16 5 4-Cl 2 ----- [0045]

Formula 10]

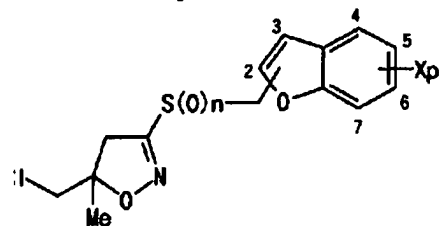


0046]

Table 8]

----- Compound number The displacement position Xpn of R ----- 8.12-0 8.224-Me0 8.325-Me0 8.426-Me0 8.527-Me0 8.6 2 4-OMe 0 8.7 2 5-OMe 0 8.826-OMe0 8.927-OMe0 8.1024-Cl0 8.1125-Cl0 8.1226-Cl0 8.1327-Cl0 8.142- 2 8.15 2 4-Me 2 8.16 2 5-Me2 8.1726-Me2 8.1827-Me2 8.1924-OMe2 8.2025-OMe2 8.2126-OMe2 8.2227-OMe2 8.232 4-Cl 2 8.24 2 5-Cl 2 8.25 26-Cl 2 8.26 2 7-Cl 2 ----- [0047]

Formula 11]



0048]

Table 9]

----- Compound number The displacement position Xpn of R ----- 9.12-

9.223-Me0 9.324-Me0 9.425-Me0 9.526-Me0 9.6 2 7-Me0 9.7 2 3-OMe0 9.8 24-OMe0 9.925-OMe0  
 1.1026-OMe0 9.1127-OMe0 9.1223-Cl0 9.1324-Cl0 9.1425-Cl0 9.15 2 6-Cl0 9.16 2 7-Cl0 9.172-2 9.1823-  
 Me2 9.1924-Me2 9.2025-Me2 9.2126-Me2 9.2227-Me2 9.2323-OMe 2 9.24 2 4-OMe 2 9.25 2 5-OMe2  
 2.2626-OMe2 9.2727-OMe2 9.2823-Cl2 9.2924-Cl2 9.3025-Cl2 9.3126-Cl2 9.32 2 7-Cl As Inside of  
 Illustration Compound of 2 ----- above, and Suitable Thing, 1. The compound of 2, 1.4,  
 3.8, 3.22, 3.23, 4.8, 5.29, 5.33, 6.20, 6.31, 7.13, and 9.17 can be mentioned.

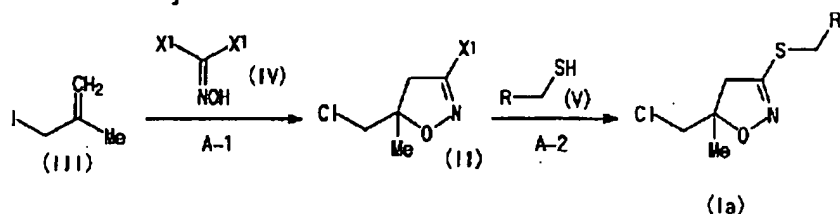
0049] Furthermore, as a suitable thing, the compound of 3.8, 4.8, 5.29, and 5.33 can be mentioned.

0050]

Embodiment of the Invention] The iso oxazoline derivative which has the general formula (I) of this invention  
 can be manufactured by the method of indicating below.

0051] A process [0052]

Formula 12]



0053] The inside of the above-mentioned process and R show the above and this meaning, and are X1. A  
 halogen atom is shown. X1 -- it is a chlorine atom suitably.

0054] A process is the way n manufactures the compound (Ia) which is 0 in a general formula (I).

0055] A-1 process is a process which manufactures the compound which has the general formula (II) which  
 the halogen atom replaced by the 3rd place of the iso oxazoline ring, and is attained by making the compound  
 which has a general formula (III) react with the compound which has a general formula (IV) in an inactive  
 solvent and under base existence.

0056] A compound (IV), for example In addition, Liebig Anna Wren KEMI, It is a compound the 985th page  
 and given in 1989 (Liebig's Annalen der Chemie 985 (1989)), and is manufactured according to a method  
 given [concerned] in literature, using a commercial thing.

0057] If it is the base of the strength which generates nitrile oxide from a compound (IV) as a base used for  
 A-1 process, although there is no limitation in particular, suitably Alkali metal hydrogencarbonate like sodium  
 hydrogencarbonate and potassium hydrogencarbonate; Sodium hydroxide, Alkali metal hydroxide like  
 potassium hydroxide; A calcium hydroxide, An alkaline earth metal hydroxide like magnesium hydroxide;  
 Sodium carbonate, Alkali metal acetate like alkali-metal-carbonate; sodium acetate like potassium carbonate,  
 and potassium acetate; Sodium fluoride, An alkali metal fluorination salt like potassium fluoride;  
 Triethylamine, Third class low-grade alkylamine; 1 like ethyl diisopropylamine and tributylamine, 8-  
 diazabicyclo [5.4.0] undecane 7-EN (DBU), The third class alicyclic amines like 1 and 4-diazabicyclo [2.2.2]  
 octane (DABCO) can be mentioned.

0058] If a reaction is not checked but starting material is dissolved to some extent as a solvent used,  
 although there is no limitation in particular, suitably ETHEREN glycol wood ether, ethylene glycol DIETERU  
 ether, Diethylether, dioxane, ether like tetrahydrofuran; A methylene chloride, Chloroform, carbon

etrachloride, halogenated hydrocarbon; benzene like dichloroethane, aromatic hydrocarbon; ethyl acetate like toluene, the partially aromatic solvent of the nitrile; above-mentioned organic solvent and water like acetate; acetonitrile like butyl acetate; water can be mentioned.

0059] although reaction temperature and reaction time change with kinds of a raw material compound, a solvent, and base -- reaction temperature -- usually -- 0 degree C -- or -- 150 degrees C is 15 degrees C or 80 degrees C suitably -- reaction time -- usually -- 15 minutes -- or it is 30 minutes or 8 hours suitably for 24 hours.

0060] A-2 process is a process which manufactures the compound which has a general formula (Ia), and is attained among an inactive solvent by making it react using a base with the compound which has the general formula (II) which manufactured the mercaptan compound which has a general formula (V) according to A-1 process.

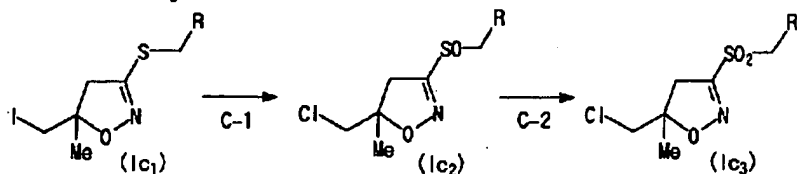
0061] If it is the base of the strength from which the proton of thiols is desorbed preferentially as a base used although there is no limitation in particular, suitably Sodium hydride, potassium hydride, alkali metal hydride like lithium hydride; Sodium methoxide, Sodium ethoxide, alkali metal alkoxide like potassium t-butoxide; Sodium amide, Alkali metal amide like lithium isopropyl amide; Triethylamine, Third class low-grade alkylamine; 1 like ethyl diisopropylamine and tributylamine, 8-diazabicyclo [5.4.0] undecane 7-EN (DBU), The third class alicyclic amines like 1 and 4-diazabicyclo [2.2.2] octane (DABCO) can be mentioned.

0062] If a reaction is not checked but starting material is dissolved to some extent as a solvent used, although there is no limitation in particular, suitably Dioxane, ether like tetrahydrofuran; A methylene chloride, Chloroform, carbon tetrachloride, and the halogenated hydrocarbon like dichloroethane; Benzene, The aromatic hydrocarbon like toluene; N,N-dimethylacetamide, N, N dimethylformamide and the amide like N-methyl 2-pyrrolidinone; Methanol, Ethanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol, Alcohols; acetone like t-butanol, and the nitrile like ketone; acetonitrile like 2-butanone; sulfoxide [ like dimethyl sulfoxide ]; and these partially aromatic solvents can be mentioned.

0063] although reaction temperature and reaction time change with kinds of a raw material compound, a solvent, and base -- reaction temperature -- usually -- 0 degree C -- or -- 150 degrees C is 0 degree C or 80 degrees C suitably -- reaction time -- usually -- 15 minutes -- or it is 30 minutes or 8 hours suitably for 24 hours.

0064] C process [0065]

Formula 13]



0066] R and m show the above and this meaning among the above-mentioned process.

0067] C process is the method of manufacturing the compound (Ic<sub>2</sub>) whose n is 1, and the compound (Ic<sub>3</sub>) whose n is 2 in a general formula (I) in a general formula (I).

0068] C-1 process and C-2 process are processes which manufacture the compound which has a general formula (Ic<sub>2</sub>), and the compound which has a general formula (Ic<sub>3</sub>), and are attained among an inactive



solvent using an oxidizing agent by oxidizing the compound (Ic1) whose n is 0 in a general formula (I).

0069] A compound (Ic1) is manufactured by the above-mentioned A process.

0070] If it is the oxidizing agent of the strength which can oxidize in sulfide and sulfoxide as an oxidizing agent used, although there is no limitation in particular, suitably Organic peroxide like m-chloro perbenzoic acid, performic acid, and peracetic acid; an inorganic peroxide like hydrogen peroxide, potassium permanganate, and periodic acid sodium can be mentioned.

0071] Although 1.0 to 1.1Eq of C-1 and C-2 processes are used to a substrate, an oxidizing agent is attained by using 2.0 to 3.0Eq of oxidizing agents to a compound (Ic1), in order to obtain sulfone (Ic3) directly, without isolating in sulfoxide (Ic2).

0072] If a reaction is not checked but starting material is dissolved to some extent as a solvent used, although there is no limitation in particular, suitably A methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, and the halogenated hydrocarbon like dichloroethane; Tetrahydrofuran, Dioxane, ether; acetone like diethylether, and the ketone like 2-butanone; Methanol, Nitrile; acetic acid; water like amide; acetonitrile like alcohols; N,N-dimethylacetamide like ethanol and t-butanol, N, N dimethylformamide, and N-methyl 2-pyrrolidinone; the partially aromatic solvent of water and the above-mentioned organic solvent can be mentioned.

0073] [ reaction time ] although reaction temperature and reaction time change with kinds of a raw material compound, a solvent, an oxidizing agent, and purpose compound When an object is a compound (Ic2), [ reaction temperature ] usually, -20 degrees C or the case where it is -5 degrees C or 10 degrees C suitably, and 50 degrees C of objects are compounds (Ic3) -- reaction temperature -- usually -- 0 degree C -- or it is 10 degrees C or 60 degrees C suitably, and 100 degrees C of reaction time is usually for 30 minutes or one day suitably for 15 minutes or two days.

0074] in addition, a compound (Ic2) -- in or (Ic3), when R has the heterocyclic structure containing a nitrogen atom or a sulfur atom, in C process, the nitrogen atom or sulfur atom within oxidation of sulfide or sulfoxide, simultaneously heterocycle may also oxidize

0075] The purpose compound of each process is extractable from a reaction mixture after each above-mentioned end of a reaction process according to a conventional method. For example, when a reaction mixture is neutralized suitably and an impurity exists, after filtration removes, the organic solvent with which it does not mix with water is added, and it is obtained by distilling off a solvent after a flush. If the obtained purpose compound is required, a conventional method, for example, recrystallization, reprecipitation, or chromatography can refine it further.

0076] It mixes with other adjuvants a carrier and if needed, and the compound of this invention is used, adjusting to the formulation usually used as a herbicide, for example, dust, a coarse powder agent, a granule, a granule, a water-dispersible powder, water soluble powders, an emulsion, liquids and solutions, etc. A carrier here means the synthesis, the natural inorganic matter, or the organic substance mixed in a herbicide in the attainment nature to the vegetation of an active principle compound in order to make easy storage of help or an active principle, transportation, or handling.

0077] As a suitable solid carrier, for example A kaolinite group, a montmorillonite group, Clay, the talc, mica, eaf agalmatolite which are represented with an attapulgite group etc., A pumice, a vermiculite, gypsum fibrosum, a dolomite, diatomaceous earth, magnesium lime, Phosphorus lime, zeolite, a silicic acid anhydride,

a synthetic calcium silicate, kaolin, Mineral matter, such as bentonite and calcium carbonate, soybean meal, tobacco powder, walnut powder, Vegetable organic substances, such as flour, wood flour, starch, and crystalline cellulose, a cumarone resin, Waxes or urea, such as synthesis of petroleum resin, an alkyd resin, polyvinyl chloride, a polyalkylene glycol, ketone resin, rosin ester, copal gum, dammar gum, etc. or a natural high molecular compound, Kalna Barrow, a paraffin low, and beeswax, etc. can be mentioned.

0078] As a suitable liquid carrier, for example Kerosene, a mineral oil, a spindle oil, Paraffin series, such as white oil, or a naphthene system hydrocarbon, benzene, Aromatic hydrocarbon, such as toluene, xylene, ethylbenzene, cumene, and methylnaphthalene, Carbon tetrachloride, chloroform, trichloroethylene, monochlorobenzene, Ether, such as chlorinated hydrocarbon, such as KURORU toluene, dioxane, and tetrahydrofuran, Acetone, methyl ethyl ketone, diisobutyl ketone, cyclohexanone, Ketone, such as acetophenone and an isophorone, ethyl acetate, amyl acetate, Ethylene glycol acetate, diethylene glycol acetate, Ester, such as dibutyl maleate and diethyl succinate, methanol, n-HEKISANORU, ethylene glycol, a DIETEREN glycol, cyclohexanol, Alcohols, such as benzyl alcohol, ethylene glycol ethyl ether, A polar solvent or water, such as ether alcohol, such as ethylene glycol phenyl ether, diethylene glycol ethyl ether, and diethylene glycol butyl ether, dimethylformamide, and dimethyl sulfoxide, etc. can be mentioned.

0079] Ionicity or nonionic are sufficient as emulsification, dispersion, humidity, a \*\* exhibition, binding, collapsibility regulation, active principle stabilization, a fluid improvement, rust prevention, and the surface active agent used for the purpose of \*\*\*\*\* to vegetation.

0080] As a suitable nonionic surfactant, for example Sucrose ester of fatty acid, The ethyleneoxide polymerization addition product of higher aliphatic alcohol, such as lauryl alcohol, stearyl alcohol, and oleyl alcohol, The ethyleneoxide polymerization addition product of alkylphenols, such as iso octyl phenol and nonyl phenol, The ethyleneoxide polymerization addition product of alkyl naphthol, such as butyl naphthol and octyl naphthol, The ethyleneoxide polymerization addition product of higher fatty acids, such as palmitic acid, stearic acid, and oleic acid, Mono-\*\*\*\*\*, such as stearyl phosphoric acid dilauryl phosphoric acid, the ethyleneoxide polymerization addition product of dialkyl phosphoric acid, The copolymer of the higher fatty acid ester, its ethyleneoxide polymerization addition product and ethyleneoxide, and the propylene oxide of polyhydric alcohols, such as an ethyleneoxide polymerization addition product of high-class fatty amines, such as dodecyl amine and octadecanamide, and sorbitan, etc. can be mentioned.

0081] As a suitable anion nature surface active agent, for example Sodium lauryl sulfate, Alkyl-sulfuric-acid ester salts, such as oleyl alcohol sulfate amine salt, Sulfo succinic acid dioctyl ester sodium, sodium oleate, Alkylaryl sulfonates, such as fatty acid salt, such as sodium stearate, isopropyl sodium naphthalenesulfonate, nethylene screw sodium naphthalenesulfonate, ligninsulfonic acid sodium, and sodium dodecylbenzenesulfonate, etc. can be mentioned.

0082] As a suitable cationic surfactant, high-class fatty amines, quarternary ammonium salt, alkyl pyridinium salts, etc. can be mentioned, for example.

0083] [ furthermore, the purpose which improves the description of pharmaceutical preparation to the herbicide of this invention, and raises the living thing effect to it ] As other components, for example Gelatin, gum arabic, casein, albumin, Thixotropy agents, such as high molecular compounds, such as glue, sodium alginate, polyvinyl alcohol, carboxymethylcellulose, methyl cellulose, and hydroxymethyl cellulose, sodium polyphosphate, and bentonite, and other adjuvants may be contained.

0084] In consideration of the pharmaceutical form application scene of pharmaceutical preparation, an above-mentioned carrier and above-mentioned various adjuvants are together put independently according to the purpose, respectively, and are used suitably.

0085] dust -- an active principle compound -- usually -- 2 -- or 10 weight part content is carried out and the remainder is a solid carrier.

0086] a water-dispersible powder -- an active principle -- usually -- 10 -- or 80 weight part content is carried out, the remainders are a solid carrier and a distributed wetting agent, and a protective colloid agent, a thixotropy agent, a defoaming agent, etc. are added if needed.

0087] a granule -- an active principle compound -- usually -- 0.1 -- or 10 weight part content is carried out and most of the remainder is a solid carrier. or the active principle compound is mixed with the solid carrier by homogeneity -- or -- \*\*\*\*\* -- it anchors or adsorbs uniformly on the surface of the carrier, and a grained particle size is about 0.2 or about 1.5mm.

0088] an emulsion -- an active principle -- usually -- 1 -- or 50 weight part content is carried out, the emulsion of about 5 or 20 weight parts is contained in this, the remainder is a liquid carrier and a rust-proofer is added if needed.

0089] Thus, when the sprout front stirrup of weeds, for example, carries out soil treatment of the compound of this invention adjusted to various pharmaceutical forms after a sprout in a paddy field, 1 to 1000g of weeds can be effectively exterminated by processing 10 or 300g preferably as a 10a per active principle.

0090] Furthermore, when carrying out foliage treatment after soil treatment or a sprout in front of a sprout of weeds in upland field, weeds can be effectively exterminated by processing 10 or 1 to 1000g 300g preferably as a 10a per active principle.

0091] The herbicide of this invention can be used mixing with other natural plant growth regulators, a fungicide, an insecticide, miticide, a nematocide, or a fertilizer.

0092] Although the work example and the example of pharmaceutical preparation of this invention herbicide are shown below and being concretely explained to it, this invention is not restricted to these.

0093]

Example]

0094]

Work example 1]

5-chloromethyl 5-methyl 3-(2-pyridyl methyl) \*\*\*\*- 2-iso oxazoline (compound number 1.1) (A process)

1) 3-chloro 5-chloromethyl 5-methyl 2-iso oxazoline (A-1 process)

13.2g of 2-hydroxy imino acetic acid and 129.6g of N-chlorosuccinimide were dissolved in dimethoxyethane 100ml, and it heated and \*\*\*\*(ed) at 80 degrees C among the oil bath. The oil bath was removed 3 minutes afterward and it cooled radiationally to the room temperature. Methyl chloride 48ml, 194.4g of potassium hydrogencarbonate, and 8ml of water were added to this solution in order, and it \*\*\*\*(ed) at the room temperature for 8 hours. After adding hexane to a reaction solution, suction filtration was carried out using Whatman. After distilling off the organic solvent of filtrate, silica gel column chromatography (hexane: ethyl acetate) refined, and 51.6g (64%) of mark compounds were obtained as an oily matter.

0095] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) delta: 3.57 (2H, Abq, J= 11.4, delta nu = 16.0Hz), 3.14 (2H, Abq, J= 17.5, delta nu = 16.4Hz) 1.59 (3H, s) ppm (2) 5-chloromethyl 5-methyl 3-(2-pyridyl methyl) \*\*\*\*- 2-iso oxazoline (A-2 process)

2-pyridyl methyl mercaptan 400.0mg was dissolved in tetrahydrofuran 5ml, 128.0mg of sodium hydride was added little by little 60% at the room temperature, and 3ml of N, N dimethylformamide was added further. Subsequently, the mixed solution (3-chloro 5-chloromethyl 5-methyl 2-iso oxazoline 179.8mg and tetrahydrofuran 2ml) obtained by (1) was added at the room temperature. After stirring at a room temperature for 1 hour and 40 minutes, water was added to the reaction solution, ethyl acetate extracted, saturation brine washed the organic layer, and it dried with anhydrous sodium sulfate. It filtered, silica gel column chromatography (hexane: ethyl acetate) refined after distilling off a solvent, and 190.0mg (69.2%) of oily objects were obtained.

0096] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) delta: 8.57 (1H, dd, J= 5.1, 0.9Hz), 7.66 (1H, td, J= 7.7, 0.8Hz), 7.42 (1H, d, J= 7.8Hz), 7.23-7.16 (1H, m), 4.38 (2H, s), 3.51 (2H, d, J= 2.4Hz), The compound manufactured according to the method of 36.04 (2H, ABq, J= 16.1,  $\Delta\nu$  = 76.3Hz) and 1.53(3H, s) ppm work examples 1 is shown below.

0097] In addition, hereafter, the number of the front in the parenthesis after a compound name shows the compound number in said tables 1 to 9, and shows a fusing point (degree C) as "mp" behind that, or shows that it is an oily matter as "oil", and, finally shows a yield (%).

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-328483

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 413/12	2 1 3		C 0 7 D 413/12	2 1 3
	2 6 1			2 6 1
	3 0 7			3 0 7
	3 3 3			3 3 3
A 0 1 N 43/78			A 0 1 N 43/78	A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-148952	(71) 出願人	000001856 三共株式会社 東京都中央区日本橋本町3丁目5番1号
(22) 出願日	平成8年(1996)6月11日	(72) 発明者	米田 隆実 滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会 社内
		(72) 発明者	水貝 宗治 滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会 社内
		(72) 発明者	門谷 淳二 滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会 社内
		(74) 代理人	弁理士 大野 彰夫 (外2名) 最終頁に続く

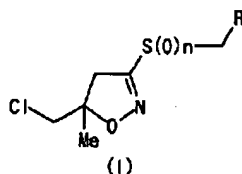
(54) 【発明の名称】 除草性イソオキサゾリン誘導体

(57) 【要約】

【課題】優れた除草活性を有する新規な2-イソオキサゾリン誘導体を見出すこと。

【解決手段】一般式 (I)

【化1】

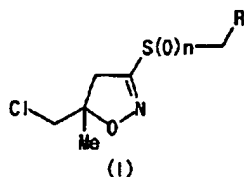


[R = フリル基、チエニル基、イソオキサゾリル基等、  
n = 0、1、2] で表わされる化合物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式(Ⅰ)

【化1】



〔式中、Rは、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基又はベンゾフリル基（当該ピリジル基、フリル基、チエニル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基及びベンゾフリル基は、下記置換基群aから選ばれる同一又は異なった1又は2個の置換基により置換されていてもよい）を示し、nは0、1又は2を示す。

（置換基群a）ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基〕で表わされる化合物。

【請求項2】nが2である、請求項1に記載の化合物。

【請求項3】置換基群aが塩素原子、メチル基、メトキシ基である、請求項1又は2に記載の化合物。

【請求項4】Rがフリル基、チエニル基又はイソオキサゾリル基である、請求項1乃至3に記載の化合物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた除草活性を有する新規なイソオキサゾリン誘導体に関する。

【0002】

【従来の技術】これまで、除草活性を有する2-イソオキサゾリン骨格を有する化合物は、EP334120A1及びEP514987A1に記載されている。

【0003】しかし、EP334120A1に記載の化合物は、2-イソオキサゾリン環3位の置換基が、アルキル、シクロアルキル、置換フェニル、5員及び6員ヘテロ環である化合物であり、2-イソオキサゾリン環3位の置換基がスルフィド、スルホキシド、スルホンである本願化合物とは、構造が全く異なる。また、EP514987A1に記載の化合物は、2-イソオキサゾリン環3位の置換基が置換フェニル基である化合物のみであり、やはり本願化合物とは、構造が全く異なる。

【0004】さらに、2-イソオキサゾリン環を有する化合物が、特開平5-105672号公報に記載されているが、これら化合物はすべてイソオキサゾリン環5位の置換基がシアノ基である化合物であり、この点本願化合物と構造上全く異なる。さらに、当該特開平5-105672号公報には、除草活性については何ら記載されていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、2-イ

ソオキサゾリン環を有する誘導体の合成とその生物活性について永年に亘り鋭意研究を行なった結果、既知の化合物とは構造を異にした、新規な2-イソオキサゾリン誘導体が、優れた除草活性を有することを見出し、本発明を完成した。

【0006】

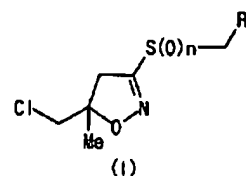
【発明の構成】

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式(Ⅰ)

【0008】

【化2】



【0009】〔式中、Rは、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基又はベンゾフリル基（当該ピリジル基、フリル基、チエニル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基及びベンゾフリル基は、下記置換基群aから選ばれる同一又は異なった1又は2個の置換基により置換されていてもよい）を示し、nは0、1又は2を示す。

【0010】（置換基群a）ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基〕で表わされる化合物である。

【0011】本願において、「ハロゲン原子」とは、弗素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子である。置換基群aにおいて、好適には弗素原子、塩素原子であり、更に好適には塩素原子である。

【0012】本願において、「低級アルキル基」とは、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、2-メチルブチル、ネオペンチル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、4-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-メチルペンチル、1-メチルペンチル、3,3-ジメチルブチル、2,2-ジメチルブチル、1,1-ジメチルブチル、1,2-ジメチルブチル、1,3-ジメチルブチル、2,3-ジメチルブチル、2-エチルブチルのような炭素数1乃至6個の直鎖又は分枝鎖アルキル基である。置換基群aにおいて、好適には炭素数1乃至3個の直鎖又は分枝鎖アルキル基であり、更に好適にはメチル基である。

【0013】本願において、「低級アルコキシ基」とは、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ

シ、*t*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、イソペンチルオキシ、2-メチルブトキシ、ネオペンチルオキシ、1-エチルプロポキシ、*n*-ヘキシルオキシ、4-メチルペンチルオキシ、3-メチルペンチルオキシ、2-メチルペンチルオキシ、1-メチルペンチルオキシ、3,3-ジメチルブトキシ、2,2-ジメチルブトキシ、1,1-ジメチルブトキシ、1,2-ジメチルブトキシ、1,3-ジメチルブトキシ、2,3-ジメチルブトキシ、2-エチルブトキシのような炭素数1乃至6個の直鎖又は分枝鎖アルコキシ基である。置換基群aにおいて、好適には、炭素数1乃至3個の直鎖又は分枝鎖アルコキシ基であり、最も好適にはメトキシ基である。

【0014】本発明の化合物(I)は、不斉炭素原子を有する。本願発明には、各々の光学活性体自身及びそれらの任意の割合での混合物をも包含する。

【0015】本発明の化合物(I)は、塩にすることができ、それらの塩も本発明に包含される。

【0016】そのような塩としては、農薬として使用することができるか、又は、医薬・農薬の中間体として使用することができるが、好適には、ナトリウム塩、カリウム塩のようなアルカリ金属塩；カルシウム塩、マグネシウム塩のようなアルカリ土類金属塩等の金属塩；グアニジン塩、トリエチルアミン塩、ジシクロヘキシルアミン塩のような有機塩基塩；弗化水素酸塩、塩酸塩、臭化水素酸塩、沃化水素酸塩のようなハロゲン化水素酸塩；硝酸塩、過塩素酸塩、硫酸塩、燐酸塩のような無機酸塩；メタンスルホン酸塩、トリフルオロメタンスルホン酸塩、エタンスルホン酸塩のような低級アルカンスルホン酸塩；ベンゼンスルホン酸塩、*p*-トルエンスルホン酸塩のようなアリールスルホン酸塩；フマル酸塩、コハク酸塩、クエン酸塩、酒石酸塩、蔞酸塩、マレイン酸塩のような有機酸塩；及びグルタミン酸塩、アスパラギン酸塩のようなアミノ酸塩を挙げることができる。

【0017】本発明化合物の水和物も本願発明に包含される。

【0018】一般式(I)において、Rは、好適には、フリル基、チエニル基、イソオキサゾリル基、チアゾリ

ル基、チアジアゾリル基、ベンゾチアゾリル基又はベンゾフリル基であり、更に好適には、フリル基、チエニル基又はイソオキサゾリル基である。

【0019】Rにおいて、ビリジル基は、好適には、2-ビリジル基又は3-ビリジル基である。

【0020】Rにおいて、フリル基は、好適には、2-フリル基である。

【0021】Rにおいて、チエニル基は、好適には、2-チエニル基である。

【0022】Rにおいて、イソオキサゾリル基は、好適には、4-イソオキサゾリル基である。

【0023】Rにおいて、チアゾリル基は、好適には、5-チアゾリル基である。

【0024】Rにおいて、ベンゾチアゾリル基は、好適には、2-ベンゾチアゾリル基である。

【0025】Rにおいて、ベンゾフリル基は、好適には、2-ベンゾフリル基である。

【0026】一般式(I)において、nは、好適には、2である。

【0027】置換基群aは、好適には、塩素原子、メチル基、メトキシ基である。

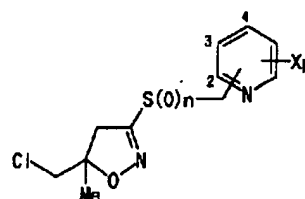
【0028】本発明の代表化合物を下記表1～9に例示するが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

【0029】表中、Meはメチル基を示し、X<sub>p</sub>はR上の置換基を示し、数字はR上の置換位置を示す。

【0030】なお、表1～9中、X<sub>p</sub>の欄に「-」とあるのは、無置換であることを示す。

【0031】

【化3】



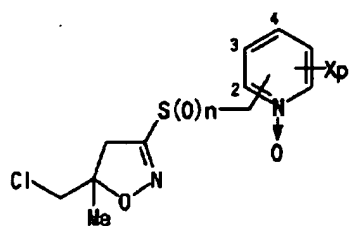
【0032】

【表1】

化合物番号	Rの置換位置	X <sub>p</sub>	n
1.1	2	-	0
1.2	2	-	2
1.3	3	-	0
1.4	3	-	2
1.5	4	-	0
1.6	4	-	2

【0033】

【化4】



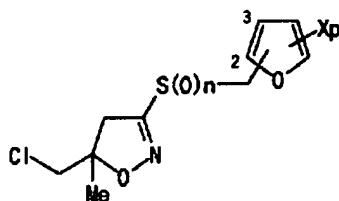
【0034】

【表2】

化合物番号	Rの置換位置	Xp	n
2.1	2	-	2
2.2	3	-	2
2.3	4	-	2

【0035】

【化5】



【0036】

【表3】

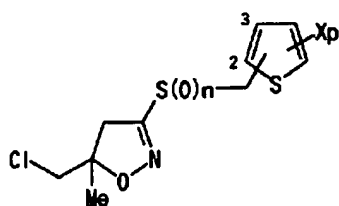
化合物番号	Rの置換位置	Xp	n
3.1	2	-	0
3.2	2	3-Me	0
3.3	2	4-Me	0
3.4	2	5-Me	0
3.5	2	3-OMe	0
3.6	2	4-OMe	0
3.7	2	5-OMe	0
3.8	2	-	2
3.9	2	3-Me	2
3.10	2	4-Me	2
3.11	2	5-Me	2
3.12	2	3-OMe	2
3.13	2	4-OMe	2
3.14	2	5-OMe	2
3.15	3	-	0
3.16	3	2-Me	0
3.17	3	4-Me	0
3.18	3	5-Me	0
3.19	3	2-OMe	0
3.20	3	4-OMe	0
3.21	3	5-OMe	0
3.22	3	-	2
3.23	3	2-Me	2
3.24	3	4-Me	2
3.25	3	5-Me	2
3.26	3	2-OMe	2



3.27	3	4-OMe	2
3.28	3	5-OMe	2

【0037】

【化6】



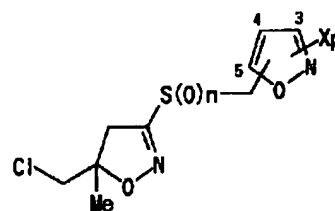
【0038】

【表4】

化合物番号	Rの置換位置	Xp	n
4.1	2	-	0
4.2	2	3-Me	0
4.3	2	4-Me	0
4.4	2	5-Me	0
4.5	2	3-OMe	0
4.6	2	4-OMe	0
4.7	2	5-OMe	0
4.8	2	-	2
4.9	2	3-Me	2
4.10	2	4-Me	2
4.11	2	5-Me	2
4.12	2	3-OMe	2
4.13	2	4-OMe	2
4.14	2	5-OMe	2
4.15	3	-	0
4.16	3	2-Me	0
4.17	3	4-Me	0
4.18	3	5-Me	0
4.19	3	2-OMe	0
4.20	3	4-OMe	0
4.21	3	5-OMe	0
4.22	3	-	2
4.23	3	2-Me	2
4.24	3	4-Me	2
4.25	3	5-Me	2
4.26	3	2-OMe	2
4.27	3	4-OMe	2
4.28	3	5-OMe	2

【0039】

【化7】



【0040】

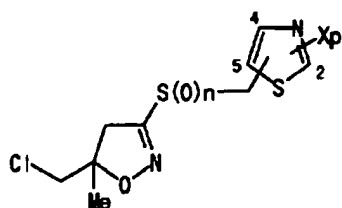
【表5】

化合物番号	Rの置換位置	Xp	n
5.1	3	-	0
5.2	3	4-Me	0
5.3	3	5-Me	0
5.4	3	4-OMe	0
5.5	3	5-OMe	0
5.6	3	4-Cl	0
5.7	3	5-Cl	0
5.8	3	-	2
5.9	3	4-Me	2
5.10	3	5-Me	2
5.11	3	4-OMe	2
5.12	3	5-OMe	2
5.13	3	4-Cl	2
5.14	3	5-Cl	2
5.15	4	-	0
5.16	4	3-Me	0
5.17	4	5-Me	0
5.18	4	3,5-Me <sub>2</sub>	0
5.19	4	3-OMe	0
5.20	4	5-OMe	0
5.21	4	3-Me,5-OMe	0
5.22	4	3-OMe,5-Me	0
5.23	4	3-Cl	0
5.24	4	5-Cl	0
5.25	4	3,5-Cl <sub>2</sub>	0
5.26	4	-	2
5.27	4	3-Me	2
5.28	4	5-Me	2
5.29	4	3,5-Me <sub>2</sub>	2
5.30	4	3-OMe	2
5.31	4	5-OMe	2
5.32	4	3-Me,5-OMe	2
5.33	4	3-OMe,5-Me	2
5.34	4	3-Cl	2
5.35	4	5-Cl	2
5.36	4	3,5-Cl <sub>2</sub>	2
5.37	5	-	0
5.38	5	3-Me	0
5.39	5	4-Me	0
5.40	5	3-OMe	0
5.41	5	4-OMe	0
5.42	5	3-Cl	0
5.43	5	4-Cl	0
5.44	5	-	2
5.45	5	3-Me	2
5.46	5	4-Me	2

5.47	5	3-OMe	2
5.48	5	4-OMe	2
5.49	5	3-Cl	2
5.50	5	4-Cl	2

【0041】

【化8】



【0042】

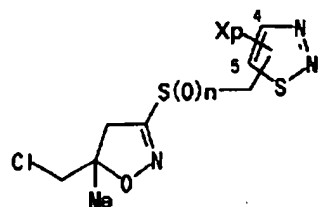
【表6】

化合物番号	Rの置換位置	Xp	n
6.1	2	-	0
6.2	2	4-Me	0
6.3	2	5-Me	0
6.4	2	4,5-Me <sub>2</sub>	0
6.5	2	4-OMe	0
6.6	2	5-OMe	0
6.7	2	-	2
6.8	2	4-Me	2
6.9	2	5-Me	2
6.10	2	4,5-Me <sub>2</sub>	2
6.11	2	4-OMe	2
6.12	2	5-OMe	2
6.13	4	-	0
6.14	4	2-Me	0
6.15	4	5-Me	0
6.16	4	2,5-Me <sub>2</sub>	0
6.17	4	2-OMe	0
6.18	4	5-OMe	0
6.19	4	-	2
6.20	4	2-Me	2
6.21	4	5-Me	2
6.22	4	2,5-Me <sub>2</sub>	2
6.23	4	2-OMe	2
6.24	4	5-OMe	2
6.25	5	-	0
6.26	5	2-Me	0
6.27	5	4-Me	0
6.28	5	2,4-Me <sub>2</sub>	0
6.29	5	2-OMe	0
6.30	5	4-OMe	0
6.31	5	-	2
6.32	5	2-Me	2
6.33	5	4-Me	2
6.34	5	2,4-Me <sub>2</sub>	2

6.35	5	2-OMe	2
6.36	5	4-OMe	2

【0043】

【化9】



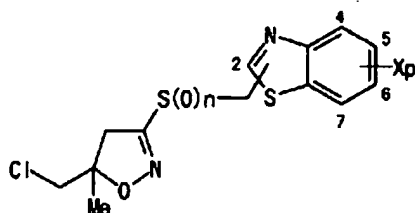
【0044】

【表7】

化合物番号	Rの置換位置	X	n
7.1	4	-	0
7.2	4	5-Me	0
7.3	4	5-OMe	0
7.4	4	5-Cl	0
7.5	4	-	2
7.6	4	5-Me	2
7.7	4	5-OMe	2
7.8	4	5-Cl	2
7.9	5	-	0
7.10	5	4-Me	0
7.11	5	4-OMe	0
7.12	5	4-Cl	0
7.13	5	-	2
7.14	5	4-Me	2
7.15	5	4-OMe	2
7.16	5	4-Cl	2

【0045】

【化10】



【0046】

【表8】

化合物番号	Rの置換位置	Xp	n
8.1	2	-	0
8.2	2	4-Me	0
8.3	2	5-Me	0
8.4	2	6-Me	0
8.5	2	7-Me	0
8.6	2	4-OMe	0
8.7	2	5-OMe	0
8.8	2	6-OMe	0

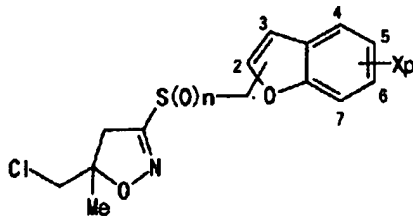
8.9	2	7-OMe	0
8.10	2	4-Cl	0
8.11	2	5-Cl	0
8.12	2	6-Cl	0
8.13	2	7-Cl	0
8.14	2	-	2
8.15	2	4-Me	2
8.16	2	5-Me	2
8.17	2	6-Me	2
8.18	2	7-Me	2
8.19	2	4-OMe	2
8.20	2	5-OMe	2
8.21	2	6-OMe	2
8.22	2	7-OMe	2
8.23	2	4-Cl	2
8.24	2	5-Cl	2
8.25	2	6-Cl	2
8.26	2	7-Cl	2

【0047】

【化11】

【0048】

【表9】



化合物番号	Rの置換位置	Xp	n
9.1	2	-	0
9.2	2	3-Me	0
9.3	2	4-Me	0
9.4	2	5-Me	0
9.5	2	6-Me	0
9.6	2	7-Me	0
9.7	2	3-OMe	0
9.8	2	4-OMe	0
9.9	2	5-OMe	0
9.10	2	6-OMe	0
9.11	2	7-OMe	0
9.12	2	3-Cl	0
9.13	2	4-Cl	0
9.14	2	5-Cl	0
9.15	2	6-Cl	0
9.16	2	7-Cl	0
9.17	2	-	2
9.18	2	3-Me	2
9.19	2	4-Me	2
9.20	2	5-Me	2

9.21	2	6-Me	2
9.22	2	7-Me	2
9.23	2	3-OMe	2
9.24	2	4-OMe	2
9.25	2	5-OMe	2
9.26	2	6-OMe	2
9.27	2	7-OMe	2
9.28	2	3-Cl	2
9.29	2	4-Cl	2
9.30	2	5-Cl	2
9.31	2	6-Cl	2
9.32	2	7-Cl	2

上記の例示化合物中、好適なものとしては、1.2, 1.4, 3.8, 3.22, 3.23, 4.8, 5.29, 5.33, 6.20, 6.31, 7.13, 9.17の化合物を挙げることができる。

【0049】更に好適なものとしては、3.8, 4.8, 5.29, 5.33の化合物を挙げることができる。

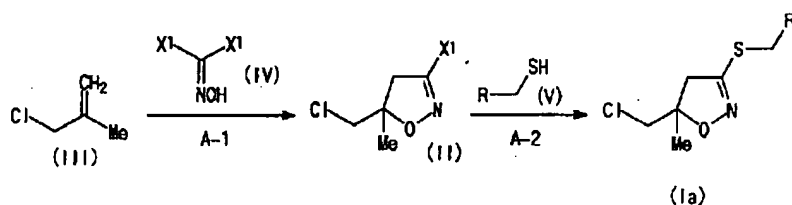
【0050】

【発明の実施の形態】本発明の一般式(I)を有するイソオキサゾリン誘導体は、以下に記載する方法によって製造することができる。

【0051】A工程

【0052】

【化12】



【0053】上記工程中、Rは前記と同意義を示し、X<sup>1</sup>はハロゲン原子を示す。X<sup>1</sup>は、好適には塩素原子である。

【0054】A工程は一般式(I)においてnが0である化合物(Ia)を製造する方法である。

【0055】A-1工程は、イソオキサゾリン環3位にハロゲン原子が置換した一般式(II)を有する化合物を製造する工程で、一般式(III)を有する化合物を、不活性溶剤中、塩基存在下に、一般式(IV)を有する化合物と反応させることにより、達成される。

【0056】なお、化合物(IV)は、例えば、リービッヒ・アンナーレン・ケミー、第985ページ、1989年(Liebigs Annalen der Chemie 985 (1989))記載の化合物であり、市販のものを用いるか、又は当該文献記載の方法に準じて製造される。

【0057】A-1工程に使用される塩基としては、化合物(IV)からニトリルオキシドを発生させる強さの塩基であれば特に限定はないが、好適には、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムのようなアルカリ金属炭酸水素塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムのようなアルカリ土類金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウムのようなアルカリ金属酢酸塩；フッ化ナトリウム、フッ化カリウムのようなアルカ

リ金属フッ素化塩；トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、トリブチルアミンのような三級低級アルキルアミン；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカン-7-エン(DBU)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)のような三級脂環式アミン類を挙げることができる。

【0058】使用される溶剤としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はないが、好適には、エテレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランのようなエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルのような酢酸エステル類；アセトニトリルのようなニトリル類；上記有機溶剤と水との混合溶剤；水を挙げることができる。

【0059】反応温度および反応時間は、原料化合物、溶剤並びに塩基の種類により異なるが、反応温度は、通常0℃乃至150℃、好適には15℃乃至80℃であり、反応時間は、通常15分乃至24時間、好適には30分乃至8時間である。

【0060】A-2工程は、一般式(Ia)を有する化合物を製造する工程で、不活性溶剤中、塩基を用いて、一般式(V)を有するメルカプタン化合物を、A-1工

程により製造した一般式(II)を有する化合物と反応させることにより、達成される。

【0061】使用される塩基としては、優先的にチオール類のプロトン脱離させる強さの塩基であれば特に限定はないが、好適には、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化リチウムのようなアルカリ金属水素化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウム $\alpha$ -ブトキシドのようなアルカリ金属アルコキシド；ナトリウムアミド、リチウムイソプロピルアミドのようなアルカリ金属アミド；トリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミン、トリブチルアミンのような三級低級アルキルアミン；1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカン-7-エン(DBU)、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン(DABCO)のような三級脂環式アミン類を挙げることができる。

【0062】使用される溶剤としては、反応を阻害せず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はないが、好適には、ジオキサン、テトラヒドロフランのようなエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム、四

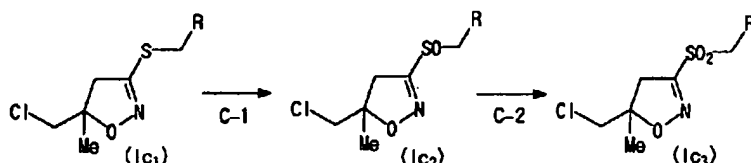
塩化炭素、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエンのような芳香族炭化水素類；N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル2-ピロリジノンのようなアミド類；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、 $\alpha$ -ブタノールのようなアルコール類；アセトン、2-ブタノンのようなケトン類；アセトニトリルのようなニトリル類；ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類；及びこれらの混合溶剤を挙げることができる。

【0063】反応温度および反応時間は、原料化合物、溶剤並びに塩基の種類により異なるが、反応温度は、通常0℃乃至150℃、好適には0℃乃至80℃であり、反応時間は、通常15分乃至24時間、好適には30分乃至8時間である。

【0064】C工程

【0065】

【化13】



【0066】上記工程中、R及びmは前記と同意義を示す。

【0067】C工程は、一般式(I)において、nが1である化合物(Ic2)、及び、一般式(I)において、nが2である化合物(Ic3)を製造する方法である。

【0068】C-1工程及びC-2工程は、一般式(Ic2)を有する化合物、及び、一般式(Ic3)を有する化合物を製造する工程で、不活性溶剤中、酸化剤を用いて、一般式(I)においてnが0である化合物(Ic1)の酸化反応を行なうことにより、達成される。

【0069】化合物(Ic1)は、上記A工程により製造される。

【0070】使用される酸化剤としては、スルフィド類及びスルホキシド類を酸化できる強さの酸化剤であれば特に限定はないが、好適には、m-クロロ過安息香酸、過ギ酸、過酢酸のような有機過酸化物；過酸化水素、過マンガン酸カリウム、過ヨウ素酸ナトリウムのような無機過酸化物を挙げることができる。

【0071】酸化剤はC-1、C-2工程共、基質に対し1.0乃至1.1当量使用されるが、スルホキシド類(Ic2)を単離することなくスルホン類(Ic3)を直接得るには、化合物(Ic1)に対し、酸化剤を2.0乃至3.0当量使用することにより達成される。

【0072】使用される溶剤としては、反応を阻害せ

ず、出発物質をある程度溶解するものであれば特に限定はないが、好適には、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテルのようなエーテル類；アセトン、2-ブタノンのようなケトン類；メタノール、エタノール、 $\alpha$ -ブタノールのようなアルコール類；N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル2-ピロリジノンのようなアミド類；アセトニトリルのようなニトリル類；酢酸；水；水と上記有機溶剤との混合溶剤を挙げることができる。

【0073】反応温度および反応時間は、原料化合物、溶剤、酸化剤及び目的化合物の種類により異なるが、目的物が化合物(Ic2)の場合、反応温度は、通常-20℃乃至50℃、好適には-5℃乃至10℃であり、目的物が化合物(Ic3)の場合、反応温度は、通常0℃乃至100℃、好適には10℃乃至60℃であり、反応時間は、通常15分乃至2日間、好適には30分乃至1日間である。

【0074】なお、化合物(Ic2)又は(Ic3)のRが、窒素原子若しくは硫黄原子を含有する複素環構造を有している場合、C工程においてスルフィド類或はスルホキシド類の酸化と同時に、複素環内の窒素原子若しくは硫黄原子も酸化される場合もある。

【0075】上記各反応工程終了後、各工程の目的化合

物は常法に従って反応混合物から採取することができる。例えば、反応混合物を適宜中和し、又、不純物が存在する場合には過剰により除去した後、水と混和しない有機溶媒を加え、水洗後、溶剤を留去することによって得られる。得られた目的化合物は必要ならば、常法、例えば再結晶、再沈殿又はクロマトグラフィー等によって更に精製できる。

【0076】本発明の化合物は、担体及び必要に応じて他の補助剤と混合して、除草剤として通常用いられる製剤形態、例えば粉剤、粗粉剤、粒剤、顆粒剤、水和剤、水溶剤、乳剤、液剤等に調整して使用される。ここでいう担体とは、有効成分化合物の植物への到達性を助け又は有効成分の貯蔵、輸送若しくは取り扱いを容易にするために除草剤中に混合される、合成又は天然の無機又は有機物質を意味する。

【0077】適当な固体担体としては、例えば、カオリナイト群、モンモリロナイト群、アタパルジャイト群等で代表されるクレイ類、タルク、雲母、葉ロウ石、軽石、バーミキュライト、石膏、ドロマイト、けいそう土、マグネシウム石灰、燐石灰、ゼオライト、無水ケイ酸、合成ケイ酸カルシウム、カオリン、ベントナイト、炭酸カルシウム等の無機物質、大豆粉、タバコ粉、クルミ粉、小麦粉、木粉、澱粉、結晶セルロース等の植物性有機物質、クマロン樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアルキレングリコール、ケトン樹脂、エステルガム、コーパルガム、ダンマルガム等の合成又は天然の高分子化合物、カルナバロウ、パラフィンロウ、蜜ロウ等のワックス類或は尿素等を挙げることができる。

【0078】適当な液体担体としては、例えば、ケロシン、鉱油、スピンドル油、ホワイトオイル等のパラフィン系若しくはナフテン系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、トリクロルエチレン、モノクロルベンゼン、クロルトルエン等の塩素化炭化水素、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、イソホロン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸アミル、エチレングリコールアセテート、ジエチレングリコールアセテート、マレイン酸ジブチル、コハク酸ジエチル等のエステル類、メタノール、*n*-ヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、エチレングリコールエチルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールブチルエーテル等のエーテルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒或は水等を挙げることができる。

【0079】乳化、分散、湿潤、拡張、結合、崩壊性調

節、有効成分安定化、流動性改良、防錆、植物への吸収促進等の目的で使用される界面活性剤は、イオン性でも非イオン性でもよい。

【0080】適当な非イオン性界面活性剤としては、例えば、脂肪酸の蔗糖エステル、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等の高級脂肪族アルコールの酸化エチレン重合付加物、イソオクチルフェノール、ノニルフェノール等のアルキルフェノールの酸化エチレン重合付加物、ブチルナフトール、オクチルナフトール等のアルキルナフトールの酸化エチレン重合付加物、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸の酸化エチレン重合付加物、ステアリル燐酸ジラウリル燐酸等のモノ若しくはジアルキル燐酸の酸化エチレン重合付加物、ドデシルアミン、ステアリン酸アミド等の高級脂肪族アミンの酸化エチレン重合付加物、ソルビタン等の多価アルコールの高級脂肪酸エステル及びその酸化エチレン重合付加物並びに酸化エチレンと酸化プロピレンの共重合体等を挙げることができる。

【0081】適当な陰イオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、オレイルアルコール硫酸エステルアミン塩等のアルキル硫酸エステル塩、スルホコハク酸ジオクチルエステルナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等の脂肪酸塩類、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、メチレンビスナフタレンスルホン酸ナトリウム、リグニンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリールスルホン酸塩等を挙げることができる。

【0082】適当な陽イオン性界面活性剤としては、例えば、高級脂肪族アミン、第4級アンモニウム塩類、アルキルピリジニウム塩類等を挙げることができる。

【0083】さらに、本発明の除草剤には、製剤の性状を改善し生物効果を高める目的で、他の成分として、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、カゼイン、アルブミン、ニカワ、アルギン酸ソーダ、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース等の高分子化合物、ポリリン酸ナトリウム、ベントナイト等のチキソトロピー剤及びその他の補助剤を含有することもある。

【0084】上記の担体及び種々の補助剤は製剤の剤型適用場面を考慮して、目的に応じてそれぞれ単独に或は組み合わせられて適宜使用される。

【0085】粉剤は有効成分化合物を通常2乃至10重量部含有し、残部は固体担体である。

【0086】水和剤は有効成分を通常10乃至80重量部含有し、残部は固体担体、分散湿潤剤であって、必要に応じて保護コロイド剤、チキソトロピー剤、消泡剤等が加えられる。

【0087】粒剤は有効成分化合物を通常0.1乃至10重量部含有し、残部は大部分が固体担体である。有効



成分化合物は固体担体と均一に混合されているか或は固体担体の表面に均一に固着若しくは吸着されており、粒の径は約0.2乃至1.5mm程度である。

【0088】乳剤は有効成分を通常1乃至50重量部含有しており、これに約5乃至20重量部の乳剤が含まれ、残部は液体担体であり、必要に応じて防錆剤が加えられる。

【0089】このようにして種々の剤型に調整された本発明の化合物を、例えば、水田において雑草の発芽前又は発芽後に土壌処理するときは、10aあたり有効成分として1乃至1000g好ましくは10乃至300gを処理することにより、有効に雑草を駆除することができる。

【0090】更に、畑地において雑草の発芽前に土壌処理、又は発芽後に茎葉処理するときは、10aあたり有効成分として1ないし1000g好ましくは10乃至300gを処理することにより、有効に雑草を駆除することができる。

【0091】本発明の除草剤は、もちろん他の植物成長調節剤、殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤或は肥料等と混合して使用することができる。

【0092】以下に本発明除草剤の実施例及び製剤例を示し具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0093】

【実施例】

【0094】

【実施例1】

5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-ビリジルメチル)チオ-2-イソオキサゾリン(化合物番号1.

1)(A工程)

(1) 3-クロロ-5-クロロメチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン(A-1工程)

2-ヒドロキシイミノ酢酸43.2gとN-クロロスクシンイミド129.6gをジメトキシエタン400mlに溶解し、油浴中80℃に加熱、撹拌した。3分後、油浴を取り除き、室温まで放冷した。この溶液に、メタリクロリド48ml、炭酸水素カリウム194.4g、水8mlを順に加え、室温で8時間撹拌した。反応溶液にヘキサンを加えた後、セライトを用いて吸引濾過した。濾液の有機溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル)により精製し、標記化合物51.6g(64%)を油状物として得た。

【0095】<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.57(2H, Abq, J=11.4, Δν=16.0Hz), 3.14(2H, Abq, J=17.5, Δν=7.6.4Hz), 1.59(3H, s)ppm

(2) 5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-ビリジルメチル)チオ-2-イソオキサゾリン(A-2工程)

2-ビリジルメチルメルカプタン400.0mgをテトラヒドロフラン5mlに溶解し、室温で60%水酸化ナトリウム128.0mgを少しずつ加え、更にN,N-ジメチルホルムアミド3mlを加えた。次いで、(1)で得られた3-クロロ-5-クロロメチル-5-メチル-2-イソオキサゾリン179.8mgとテトラヒドロフラン2mlの混合溶液を室温で加えた。室温で1時間40分撹拌した後、反応溶液に水を加え、酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過し、溶媒を留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル)により精製し、油状の目的物190.0mg(69.2%)を得た。

【0096】<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.57(1H, dd, J=5.1, 0.9Hz), 7.66(1H, td, J=7.7, 0.8Hz), 7.42(1H, d, J=7.8Hz), 7.23-7.16(1H, m), 4.38(2H, s), 3.51(2H, d, J=2.4Hz), 3.64(2H, ABq, J=16.1, Δν=76.3Hz), 1.53(3H, s)ppm

実施例1の方法に準じて製造した化合物を、以下に示す。

【0097】なお、以下、化合物名の後の括弧内の前の数字は前記表1乃至9における化合物番号を示し、その後ろに「mp」として融点(℃)を示すか、「oil」として油状物であることを示し、最後に収率(%)を示す。

【0098】5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-ビリジルメチル)チオ-2-イソオキサゾリン(1.3, oil, 49.2)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.63(1H, d, J=1.9Hz), 8.53(1H, dd, J=3.2, 1.7Hz), 7.74(1H, dt, J=7.0, 1.7Hz), 7.26(1H, d, J=12.6Hz), 4.24(2H, s), 3.52(2H, d, J=2.1Hz), 2.99(2H, ABq, J=16.7, Δν=75.6Hz), 1.54(3H, s)ppm

5-クロロメチル-3-フルフリルチオ-5-メチル-2-イソオキサゾリン(3.1, oil, 65.1)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.36(1H, s), 7.26(2H, s), 4.29(2H, s), 3.53(2H, d, J=2.4Hz), 3.01(2H, ABq, J=17.2, Δν=76.1Hz), 1.54(3H, s)ppm

5-クロロメチル-3-(3-フルリルメチル)チオ-5-メチル-2-イソオキサゾリン(3.15, oil, 19.9)

5-クロロメチル-3-(2-メチル-3-フルリルメチル)チオ-5-メチル-2-イソオキサゾリン(3.16, oil, 15.9)

5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-テニル)チオ-2-イソオキサゾリン(4.1, oil, 73.8)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.24-7.21(1H, m), 7.06-7.03(1H, m), 6.96-6.91(1H, m), 4.49(2H, s), 3.53(2H, ABq, J=11.2, Δν=7.7Hz), 3.01(2H, ABq, J=16.6, Δν=75.6Hz), 1.55(3H, s)ppm

5-クロロメチル-3-(3,5-ジメチル-4-イソオキサゾリル)チオ-5-メチル-2-イソオキサゾリン(5.18, oil, 40.9)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.00(2H, s), 3.53(2H, ABq, J=11.3, Δν=8.3Hz), 2.99(2H, ABq, J=16.8, Δν=75.

8Hz), 2.39(3H, s), 2.29(3H, s), 1.55(3H, s)ppm  
5-クロロメチル-3-((3-メチル-5-メチル-4-イソキサゾリル)メチル)チオ-5-メチル-2-イソキサゾリン(5.22, mp69-73, 29.0)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 3.99(3H, s), 3.93(2H, s), 3.52(2H, ABq, J=11.2, Δν=7.8Hz), 2.99(2H, ABq, J=16.7, Δν=75.2Hz), 2.35(3H, s), 1.54(3H, s)ppm  
5-クロロメチル-5-メチル-3-((2-メチル-4-チアゾリル)メチル)チオ-2-イソキサゾリン(6.14, oil, 19.5)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.09(1H, s), 4.32(2H, s), 3.51(2H, ABq, J=11.2, Δν=7.8Hz), 3.01(2H, ABq, J=16.7, Δν=75.5Hz), 2.69(3H, s), 1.52(3H, s)ppm  
5-クロロメチル-5-メチル-3-((5-チアゾリル)メチル)チオ-2-イソキサゾリン(6.25, mp120-121, 7.7)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.73(1H, s), 7.83(1H, s), 4.51(2H, s), 3.54(2H, ABq, J=11.5, Δν=7.4Hz), 3.01(2H, ABq, J=16.8, Δν=76.1Hz), 1.56(3H, s)ppm  
5-クロロメチル-5-メチル-3-((4-メチル-5-(1,2,3-チアジアル)リル)メチル)チオ-2-イソキサゾリン(7.10, oil, 22.4)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.45(2H, d, J=1.4Hz), 3.53(2H, ABq, J=11.4, Δν=6.8Hz), 3.00(2H, ABq, J=16.8, Δν=77.7Hz), 2.70(3H, s), 1.54(3H, s)ppm

3-(2-ベンゾチアゾリル)メチル)チオ-5-クロロメチル-5-メチル-2-イソキサゾリン(8.1, oil, 19.3)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.0(1H, d, J=7.6Hz), 7.87(1H, d, J=7.6Hz), 7.52-7.39(2H, m), 4.68(2H, s), 3.54(2H, ABq, J=11.2, Δν=9.8Hz), 3.08(2H, ABq, J=16.9, Δν=78.9Hz), 1.56(3H, s)ppm

3-(2-ベンゾフリニル)メチル)チオ-5-クロロメチル-5-メチル-2-イソキサゾリン(9.1, oil, 52.5)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.55-7.43(2H, m), 7.31-7.21(2H, m), 6.71(1H, s), 4.41(2H, d, J=1.0Hz), 3.53(2H, d, J=2.8Hz), 3.03(2H, ABq, J=16.8, Δν=77.2Hz), 1.55(3H, s)ppm

#### 【0099】

#### 【実施例2】

5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-ピリジリメチル)スルホニル-2-イソキサゾリン(化合物番号1.2)(C-1、C-2工程)

実施例1の方法で製造した5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-ピリジリメチル)チオ-2-イソキサゾリン(化合物番号1.1)145.9mgを1,2-ジクロロエタン5mlに溶解し、攪拌しながらm-クロロ過安息香酸309.1mgを室温で加えた。更に室温で2時間攪拌した後、反応液に飽和亜硫酸ナトリウム水溶液を加え、塩化メチレンで抽出し、有機層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、濾過し、溶媒を留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル)により精製し、融点116-117℃を有する目的物29.6mg(18.0%)を得た。このとき同時に、2-(3-

(5-クロロメチル-5-メチル-2-イソキサゾリニル)スルホニルメチルピリジン N-オキシド(化合物番号2.1)85.7mg(49.5%)が融点147-149℃を有する結晶として得られた。

【0100】5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-ピリジリメチル)スルホニル-2-イソキサゾリン(化合物番号1.2)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.62(1H, d, J=4.9Hz), 7.84-7.73(1H, m), 7.51(1H, d, J=7.8Hz), 7.34(1H, q, J=7.7Hz), 4.73(2H, s), 3.61(2H, ABq, J=11.4, Δν=20.0Hz), 3.20(2H, ABq, J=17.6, Δν=77.0Hz), 1.60(3H, s)ppm

2-(3-(5-クロロメチル-5-メチル-2-イソキサゾリニル)スルホニル)メチルピリジン N-オキシド(化合物番号2.1)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.25-8.21(1H, m), 7.62-7.57(1H, m), 7.36-7.31(2H, m), 4.92(2H, s), 3.71(2H, ABq, J=11.3, Δν=40.9Hz), 3.43(2H, ABq, J=17.4, Δν=67.0Hz), 1.66(3H, s)ppm

実施例2の方法に準じて製造した化合物を、以下に示す。

【0101】5-クロロメチル-5-メチル-3-(3-ピリジリメチル)スルホニル-2-イソキサゾリン(1.4, mp105-107, 10.6)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.66(2H, br), 7.83-7.79(1H, m), 7.39-7.26(1H, m), 4.63(2H, s), 3.55(2H, ABq, J=11.7, Δν=10.1Hz), 3.16(2H, ABq, J=17.8, Δν=81.8Hz), 1.55(3H, s)ppm

5-クロロメチル-3-フリルスルホニル-5-メチル-2-イソキサゾリン(3.8, oil, 53.3)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.52-7.49(1H, m), 6.60-6.55(1H, m), 6.46-6.44(1H, m), 4.69(2H, s), 3.57(2H, d, J=3.5Hz), 3.12(2H, ABq, J=17.6, Δν=82.9Hz), 1.58(3H, s)ppm

5-クロロメチル-3-(3-フリルメチル)スルホニル-5-メチル-2-イソキサゾリン(3.22, mp77-78, 71.8)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.55(1H, s), 7.47(1H, d, J=1.6Hz), 6.54(1H, d, J=1.4Hz), 4.48(2H, s), 3.55(2H, ABq, J=11.6, Δν=8.5Hz), 3.17(2H, ABq, J=17.7, Δν=81.0Hz), 1.56(3H, s)ppm

5-クロロメチル-3-((2-メチル-3-フリル)メチル)スルホニル-5-メチル-2-イソキサゾリン(3.23, mp100-103, 45.2)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.32(1H, d, J=1.8Hz), 6.43(1H, d, J=2.1Hz), 4.39(2H, s), 3.55(2H, ABq, J=11.7, Δν=7.9Hz), 3.11(2H, ABq, J=17.9, Δν=84.4Hz), 2.32(3H, s), 1.56(3H, s)ppm

5-クロロメチル-5-メチル-3-(2-フリル)スルホニル-2-イソキサゾリン(4.8, mp76-78, 88.2)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.41(1H, d, J=5.1Hz), 7.15(1H, d, J=3.7Hz), 7.09-7.05(1H, m), 4.82(2H, s), 3.52(2H, t, J=12.3Hz), 3.07(2H, ABq, J=17.9, Δν=84.2Hz), 1.54(3H, s)ppm

5-クロロメチル-3-((3,5-ジメチル-4-イソキサゾリル)メチル)スルホニル-5-メチル

-2-イソキサザリン(5.29, mp142-144, 87.7)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.38(2H, s), 3.61(2H, ABq, J=11.8,  $\Delta\nu=14.1\text{Hz}$ ), 3.27(2H, ABq, J=17.8,  $\Delta\nu=85.7\text{Hz}$ ), 2.45(3H, s), 2.33(3H, s), 1.60(3H, s)ppm 5-クロロメチル-3-((3-メトキシ-5-メチル-4-イソキサザリン)メチル)スルホニル-5-メチル-2-イソキサザリン(5.33, mp114-115, 79.9)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.30(2H, s), 4.01(3H, s), 3.59(2H, d, J=3.5Hz), 3.26(2H, ABq, J=17.7,  $\Delta\nu=85.9\text{Hz}$ ), 2.43(3H, s), 1.60(3H, s)ppm

5-クロロメチル-5-メチル-3-((2-メチル-4-チアゾリル)メチル)スルホニル-2-イソキサザリン(6.20, mp108-111, 34.6)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.33(1H, s), 4.72(2H, s), 3.61(2H, ABq, J=11.4,  $\Delta\nu=16.0\text{Hz}$ ), 3.22(2H, ABq, J=17.6,  $\Delta\nu=74.5\text{Hz}$ ), 2.71(3H, s), 1.61(3H, s)ppm 5-クロロメチル-5-メチル-3-((5-チアゾリル)メチル)スルホニル-2-イソキサザリン(6.31, oil, 48.1)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.89(1H, s), 7.94(1H, s), 4.89(2H, s), 3.56(2H, ABq, J=11.9,  $\Delta\nu=10.8\text{Hz}$ ), 3.19(2H, ABq, J=17.8,  $\Delta\nu=82.5\text{Hz}$ ), 1.56(3H, s)ppm 5-クロロメチル-5-メチル-3-((4-メチル-5-(1,2,3-チアジゾリル)メチル)スルホニル)-2-イソキサザリン(7.13, mp93-95, 83.1)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.94(2H, s), 3.59(2H, ABq, J=11.9,  $\Delta\nu=14.3\text{Hz}$ ), 3.24(2H, ABq, J=17.8,  $\Delta\nu=83.1\text{Hz}$ ), 2.78(3H, s), 1.58(3H, s)ppm

3-(2-ベンゾチアゾリル)スルホニル-5-クロロメチル-5-メチル-2-イソキサザリン(8.14, mp136-139, 23.9)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.07(1H, d, J=7.6Hz), 7.93(1H, dd, J=6.8, 1.6Hz), 7.58-7.46(2H, m), 5.07(2H, s), 3.61(2H, ABq, J=11.7,  $\Delta\nu=19.4\text{Hz}$ ), 3.24(2H, ABq, J=17.9,  $\Delta\nu=84.4\text{Hz}$ ), 1.61(3H, s)ppm

3-(2-ベンゾフラニル)スルホニル-5-クロロメチル-5-メチル-2-イソキサザリン(9.17, mp108-110, 48.8)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.62-7.48(2H, m), 7.35-7.26(2H, m), 6.95(1H, s), 4.83(2H, s), 3.57(2H, ABq, J=11.6,  $\Delta\nu=11.6\text{Hz}$ ), 3.17(2H, ABq, J=17.8,  $\Delta\nu=86.0\text{Hz}$ ), 1.57(3H, s)ppm

【0102】

【製剤例】

【0103】

【製剤例1】

(水和剤) 化合物番号5.33番の化合物25%、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩2.5%、リグニンスルホン酸カルシウム塩2.5%及び珪藻土70%をよく粉碎混合して水和剤を得た。

【0104】

【製剤例2】

(乳剤) 化合物番号3.8番の化合物30%、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム塩2.68%、ポリオキシエチレンアルキルエーテル4.92%、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルリン酸カルシウム塩0.

4%及びキシレン62%をよく混合して乳剤を得た。

【0105】

【製剤例3】

(粒剤) 化合物番号5.29番の化合物5%、ホワイターカーボン1%、リグニンスルホン酸カルシウム塩5%、ベントナイト20%及びクレー69%をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合わせた後、造粒乾燥して粒剤を得た。

【0106】

【製剤例4】

(水和顆粒) 化合物番号1.4番の化合物80%、特殊ポリカルボン酸重合体ナトリウム塩1.25%、水3.75%、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩3%、デキストリン7%及び酸化チタン5%を混合し、次いでエアーミルで粉碎し、回転ミキサー又は流動床ミキサー中に加え、水を噴霧して顆粒化させた。大部分が1.0-0.15mmになったら顆粒を取り出し、乾燥後、篩いかけた。オーバーサイズの物質を粉碎し、1.0-0.15mmの顆粒を得た。

【0107】

【製剤例5】

(水性懸濁液) 化合物番号1.2番の化合物25部、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート0.7部、プロピレングリコール0.15部、リグニンスルホン酸カルシウム塩10部、水44.15部及びプロピレングリコール10部を固形粒子が5ミクロン以下の直径に減少されるまで、ボールミル、サンドミル又はローラーミル中で一緒に粉碎した。この粉碎スラリー90部に、0.05%(W/W)キサンタンガム水溶液10部を加えて混合し、水性懸濁液を得た。

【0108】

【発明の効果】本発明の化合物は、水田においては、特に水田の強害雑草であるタイヌビエに対して低薬量で優れた除草活性を示し、かつ水稻に対する薬害が極めて少なく、また、コナギ、アゼナ、アブノメ、キカシグサ等の広葉雑草や、ホタルイ、ミズガヤツリ等のカヤツリグサ科雑草に対しても強い殺草作用を有する。

【0109】更には、畑地においても、メヒシバ、イヌビエ、エノコログサ等のイネ科雑草に対して低薬量で優れた除草活性を示し、かつトウモロコシ、ビート、ダイズ、ワタに対する薬害が極めて少なく、また、イヌビエ、アカザ、カラシナ、アオゲイトウ等の広葉雑草に対しても強い殺草作用を有する。

【0110】本発明の化合物(I)は、殺草作用を有しており、除草剤として使用することができる。その作用は一般に双子葉植物に対するよりも単子葉植物に対する方が強い。例えば、水田においては、雑草の発芽前又は発芽後に湛水処理することにより、水田の強雑草であるタイヌビエ、ヒメタイヌビエ、ケイヌビエ等のイネ科雑草を特に強力に駆除し、また従来の除草剤では防除

が困難なマツバイ、ホタルイ、クログワイ、ミズガヤツリ等のカヤツリグサ科多年生雑草及びウリカワ、オモダカ等のオモダカ科多年生雑草も駆除することができ、更に、アゼナ等のゴマノハグサ科雑草、キカシグサ、ヒメミソハギ、ミズマツバ等のミソハギ科雑草、コナギ、ミズアオイ等のミズアオイ科雑草の広葉雑草をも有効に駆除することができる。

【0111】一方、水稻に対しては、選択性が大きく、移植水稻は薬害を受けることはなく、処理適用幅が大きいという利点がある。

【0112】また、畑地においては、雑草の発芽前に土壌処理することにより、又は発芽後に茎葉処理することにより、畑地の強雑草であるアカザ、シロザ、コアカザ等のアカザ科雑草、カラシナ等のアブラナ科雑草、イヌビユ、アオゲイトウ、イノコズチ等のヒユ科雑草、イヌハウズキ等のナス科雑草等を有効に駆除することができるが、中でもイヌビユ、メヒシバ、コメヒシバ、エノコログサ、アキノエノコログサ、セイバンモトコシ、オオクサキビ等のイネ科雑草及び黄ハマスゲ等のカヤツリグサ科雑草を極めて強力に駆除することができ、一方、トウモロコシ、ビート、ワタ、ダイズ等の作物は薬害を受けることがない。

【0113】次に、生物試験例を挙げて、具体的にその効果を示す。

【0114】

【試験例】

【0115】

【試験例1】

水田雑草発芽前処理

100cm<sup>2</sup> ポットに水田土壌を充填し、休眠覚醒したタイムビエ、ホタルイの種子を表層1cmに混和した。また、2葉期の水稻の苗を移植して湛水状態とし、温室で育成させた。3日後に、製剤例1に準じて調製した水和剤を用いて所定の薬量を湛水土壌処理し、21日後に次に示す判定基準に従って調査を行なった。その結果を表10に示した。

【0116】(判定基準)

0: 生育抑制率 0- 10%

1: 生育抑制率 11- 30%

2: 生育抑制率 31- 50%

3: 生育抑制率 51- 70%

4: 生育抑制率 71- 90%

5: 生育抑制率 91-100%

【0117】

【試験例2】

タイムビエ1. 5葉期処理

試験例1と同じ方法で、タイムビエの1. 5葉期に、製剤例1に準じて調製した水和剤を用いて所定の薬量を湛水土壌処理し、21日後に調査を行なった。その結果を表10に示した(判定基準は試験例1と同じ)。

【0118】なお、表2において、比較1、比較2、比較3、比較4、比較5、比較6とあるのは、それぞれ比較化合物1、比較化合物2、比較化合物3、比較化合物4、比較化合物5、比較化合物6のことである。

【0119】比較化合物1は、(5-クロロメチル-3-フェニルスルホニル-2-イソオキサゾリン)であり、ヘテロサイクルズ、第22巻、第10号、第2187ページ(1984年)記載の化合物である。

【0120】比較化合物2は、(3-ベンジルチオ-5-シアノ-5-メチル-2-イソオキサゾリン)であり、特開平5-105672号公報記載の化合物である。

【0121】比較化合物3は、(5-シアノ-5-メチル-3-(3-トリフルオロメチルベンジル)スルホニル-2-イソオキサゾリン)であり、特開平5-105672号公報記載の化合物である。

【0122】比較化合物4は、(3-(3-ビリジル)チオ-5-シアノ-2-イソオキサゾリン)であり、特開平5-105672号公報記載の化合物である。

【0123】比較化合物5は、(3-(2-ビリジル)チオ-5-シアノ-2-イソオキサゾリン)であり、特開平5-105672号公報記載の化合物である。

【0124】比較化合物6は、(3-(2-ビリジル)スルホニル-5-シアノ-2-イソオキサゾリン)であり、特開平5-105672号公報記載の化合物である。

【0125】これら比較化合物が除草活性を有するということは、上記文献中には何ら記載されていない。

【0126】

【表10】

化合物 番号	薬量 (g/a)	水田雑草発芽前処理			タイムビエ1. 5葉期処理		
		タイム ビエ	ホタ ルイ	水稻	タイム ビエ	ホタ ルイ	水稻
1.2	5	5	5	1	5	5	0
1.4	5	5	5	0	5	4	-
2.1	5	5	5	0	5	5	0
3.8	5	5	4	3	5	5	0
3.22	5	5	5	4	5	5	0

3.23	5	5	5	1	4	5	0
4.8	5	5	5	4	5	5	0
5.29	5	5	5	4	5	5	3
5.33	5	5	5	4	5	5	4
6.20	5	5	5	2	5	5	0
6.31	5	5	4	0	5	4	0
7.13	5	5	3	0	5	5	0
8.1	5	5	3	0	3	3	0
9.17	5	5	3	0	4	4	0
比較1	5	2	0	0	0	0	0
比較2	5	2	0	0	1	0	0
比較3	5	0	0	0	-	-	-
比較4	5	0	0	0	-	-	-
比較5	5	0	0	0	-	-	-
比較6	5	0	0	0	-	-	-

上記表中、「-」は、未試験を示す。

【0127】

【試験例3】

畑作雑草発芽前処理

60cm<sup>3</sup>、深さ4cmの角型ポットにクレハ園芸培土を充填し、各種供試雑草及び作物の種子をそれぞれ播種し、約1cm覆土した。これらのポットに製剤例2に準じて調製した乳剤を用いて所定の薬量を均一に散布処理した。処理後、これらのポットを温室内において植物を生育した。処理後21日目に、各雑草に対する除草効果及び作物に対する薬害を、次に示す判定基準に従って調査を行なった。その結果を表11に示した。

【0128】なお、下記表中、BGはイヌビエ(barnyardgrass)、CRはメヒシバ(crabgrass)、FOはエノコログサ(foxtail)、JOはセイバンモロコシ(johnsongrass)、PAはオオクサキビ(panicum)、LAは

シロザ(lambsquarters)、PIはアオゲイトウ(pigweed)を、それぞれ示す。

【0129】(判定基準)

0:	生育抑制率	0-9%
1:	生育抑制率	10-19%
2:	生育抑制率	20-29%
3:	生育抑制率	30-39%
4:	生育抑制率	40-49%
5:	生育抑制率	50-59%
6:	生育抑制率	60-69%
7:	生育抑制率	70-79%
8:	生育抑制率	80-89%
9:	生育抑制率	90-99%
10:	生育抑制率	100%

【0130】

【表11】

化合物薬量 番号 (kg/ha)	BG	CR	FO	JO	PA	LA	PI	トウモロコシ	綿	大豆
1.2	2.0	8	9	-	7	10	9	10	0	0
1.4	2.0	10	10	10	10	10	5	9	2	0
3.8	2.0	10	10	10	10	10	2	9	3	0
3.23	2.0	10	10	-	9	10	0	7	0	0
4.8	2.0	8	7	9	9	10	10	10	0	0
5.29	2.0	10	10	-	10	10	10	10	0	0
5.33	2.0	7	7	-	7	10	10	10	0	0
6.20	2.0	10	10	-	10	10	9	10	0	0
6.31	2.0	10	9	10	9	10	10	10	0	0
9.17	2.0	10	10	10	10	10	9	9	0	0

上記表中、「-」は、未試験を示す。

【0131】

【試験例4】

## 畑作茎葉処理

60cm<sup>3</sup>、深さ4cmの角型ポットにクレハ園芸培土を充填し、各種供試雑草及び作物の種子をそれぞれ播種し、約1cm覆土した。これらのポットを温室内において植物を生育した。各植物が2～3葉期に達した時(播種後10日)、これらのポットに、製剤例2に準じて調

製した乳剤を用いて所定の薬量を茎葉部に均一に散布処理した。処理後14日目に、各雑草に対する除草効果及び作物に対する薬害の調査を行なった。その結果を表12に示した(判定基準及び略号は試験例3と同じ)。

【0132】

【表12】

化合物 番号	薬量 (kg/ha)	FO	JO	PA	PI	トウモロコシ	綿	大豆
3.8	2.0	10	9	7	10	0	2	1

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
A01N 43/78	101		A01N 43/78	101
43/80	101		43/80	101
43/828			C07D 417/12	261
C07D 417/12	261		261/08	
// C07D 261/08			261/10	
261/10			261/12	
261/12			A01N 43/82	102
(72)発明者 本間 豊邦				
滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会				
社内				
(72)発明者 天笠 正				
滋賀県野洲郡野洲町野洲1041 三共株式会				
社内				